(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



(43) 国際公開日 2005 年10 月13 日 (13.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 2005/096442 A1

(51) 国際特許分類⁷: H01R 11/01, C09J 7/02, 9/02, 201/00, H01B 5/16, 13/00, H01R 43/00

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2005/006584

(22) 国際出願日:

2005年3月29日(29.03.2005)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2004-097384 2004年3月30日(30.03.2004) JP 特願2005-049832 2005年2月25日(25.02.2005) JP

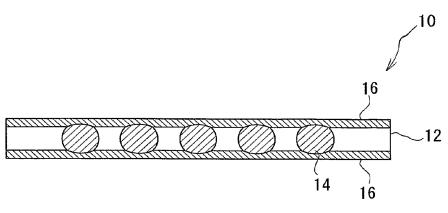
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東海 ゴム工業株式会社 (TOKAI RUBBER INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目 1 番 地 Aichi (JP). (72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 別所 久美 (BESSHO, Hisami) [JP/JP]; 〒4858550 愛知県小牧 市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内 Aichi (JP). 佐藤 秀之 (SATO, Hideyuki) [JP/JP]; 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目 1 番地 東海ゴム工業株式 会社内 Aichi (JP). 佐藤 明生 (SATO, Akio) [JP/JP]; 〒 4858550 愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴムエ 業株式会社内 Aichi (JP). 下村 政嗣 (SHIMOMURA, Masatsugu) [JP/JP]; 〒0010021 北海道札幌市北区北 21条西10丁目北海道大学電子科学研究所附属ナ ノテクノロジー研究センター内 Hokkaido (JP). 田中 賢 (TANAKA, Masaru) [JP/JP]; 〒0010021 北海道札幌 市北区北21条西10丁目北海道大学創成科学研 究機構内 Hokkaido (JP). 薮 浩 (YABU, Hiroshi) [JP/JP]; 〒0010021 北海道札幌市北区北21条西10丁目北 海道大学電子科学研究所附属ナノテクノロジー研 究センター内 Hokkaido (JP).

/続葉有/

(54) Title: ANISOTROPIC CONDUCTIVE FILM AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(54) 発明の名称: 異方性導電膜およびその製造方法



(57) **Abstract:** An anisotropic conductive film, which is applicable to a narrower pitch of an object to be connected, while maintaining connection reliability, is provided at a low cost compared with the conventional ones. A method for manufacturing such anisotropic conductive film is also provided. The anisotropic conductive film is provided with a porous film. The film has many hole parts which penetrate in the film thickness direction, being arranged in a honeycomb state with their inner wall surfaces bent in the external direction, and are formed of a polymer. The film is also provided with a conductive material applied in the holes of the porous film, and an adhesive layer covering the both sides of the porous film. The porous film is formed by a method wherein the polymer is melt in a volatile organic solvent which does not mix with water and a supporting board made by casting the polymer solution is permitted to exist under a high moisture condition.

(57) 要約: 接続信頼性を維持しつつ、被接続物のさらなる狭ピッチ化に対応可能であり、また、従来に比較して低コストな異方性導電膜およびその製造方法を提供すること。膜厚方向に貫通した多数の孔部を有し、孔部はハニカム状に配列されるとともに孔部の内壁面は外側方向に湾曲されている、高分子よりなる多孔質膜と、この多孔質膜の孔部内に充填された導電性物質と、多孔質膜の両面に被覆された接着層とを備えた異方性導電膜とする。また、多孔質膜の形成には、水と混ざらず、揮発する有機溶媒中に高分子を溶かし、この高分子溶液をキャストした支持基板を、高湿度条件下に存在させる手法などを用いる。



- (74) 代理人: 上野 登 (UENO, Noboru); 〒4600008 愛知県 名古屋市中区栄三丁目 2 1番 2 3号 ケイエスイセ ヤビル 8 階 Aichi (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

異方性導電膜およびその製造方法

5 技術分野

本発明は、異方性導電膜およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、 狭い導体間隔を持つ電子部品および基板の接続などに好適に用いられる 異方性導電膜およびその製造方法に関するものである。

10 背景技術

15

20

25

す。

近年、電子機器の高機能化、小型化などに伴い、狭ピッチに配列された複数の導体間を電気的に接続する必要性が増大している。このような必要性が生ずる場合としては、例えば、液晶ディスプレイ(Liquid Crystal Display: LCD)の分野において、TCP(Tape Carrier Package)に駆動用ICを搭載したTAB(Tape Automated Bonding)の電極と液晶パネルの電極とを接続する場合や、液晶パネルのガラス基板上に駆動用ICを直接接続する(Chip On Glass:COG)場合などが挙げられる。上記接続においては、一般に、膜厚方向に導電性を示し、かつ、膜面方向に絶縁性を示す異方性導電膜(Anisotropic Conductive Film:ACF)

図16(a)(b)に示すように、通常知られるACF100は、膜状に形成された接着性樹脂101中に導電性粒子102が分散された構造を有している。このACF100を、例えば、チップ103と基板104の間に置いて加熱圧着すると、樹脂101が流動排除されるとともに、チップ電極105と基板電極106との間に導電性粒子102がつぶれた状態で挟み込まれる。そしてこの状態を保持したまま樹脂101

が多用されている。図16に代表的なACFの構造とその接続原理を示

が硬化すると、導電性粒子102を介して両電極105、106間は電気的に接続される。一方、隣接する電極105 (106) 同士は樹脂101により電気的に絶縁される。また、樹脂101の硬化により、チップ103と基板104とは機械的に接続される。

5 ここで、導電性粒子を用いる目的としては、主に、(1)電極間を電気的に接続すること、(2)回路間を絶縁すること、(3)電極の高さばらつきや基板のたわみなどを吸収することなどが挙げられる。

このような目的を達成するため、例えば、非特許文献 1 (武市元秀, 「異方性導電フィルムによるフリップチップ実装技術」, 電子材料, 工業調査会, 2001年5月号別冊, p. 130-p. 133)には、導電性粒子として、弾性変形領域を有した直径 $3\sim5~\mu$ m程度の微小な樹脂粒子にNi-Auなどの金属めっきを施した樹脂めっき粒子を用いる点が記載されている。

10

また、同非特許文献1には、導電性粒子として、その表面に絶縁性材 15 料をコーティングしたものを用いる点が記載されている。なお、この場 合、膜厚方向では、粒子表面の絶縁性材料が圧着力により破壊されるの で、導電性粒子と電極とが電気的に接続される。一方、膜面方向では、 粒子表面の絶縁性材料は破壊されないので、粒子同士が接触しても絶縁 性は保たれる。

20 また、特許文献1 (特開平8-273442号) には、図16に示す ACFとは異なるタイプのACFとして、熱可塑性膜の両面に水溶性膜 を設け、膜厚方向に貫通させた孔部内に導電性物質を充填してなるAC Fが記載されている。

ところで、非特許文献 2 (下村政嗣, 「高分子材料の自己組織化によ 25 るナノ・メゾホール構造の形成と機能化」,機能材料,株式会社シーエ ムシー出版,2003年10月,vol.23,No.10,p.18 ーp.26)および非特許文献 3 (下村政嗣,「自己組織化によるパタ

ーン形成とマイクロ加工技術への展開」,まてりあ、社団法人日本金属学会,2003年,第42巻,第6号,p.457-p.460)には、ACFではないが、膜厚方向に細孔が規則的に配列したハニカム構造を有する高分子よりなる多孔質膜が記載されている。

5 また、特許文献 2 (特開 2 0 0 3 - 8 0 5 3 8 号) には、同様にA C Fではないが、膜厚方向に細孔が規則的に配列したハニカム構造を有するポリイミドよりなる多孔質膜が記載されている。

電子部品の小型化などにより、被接続物の導体ピッチが狭ピッチ化されてくると、膜面方向の絶縁性を確保するため、図16に示すACFでは、接着性樹脂中に分散された導電性粒子を小径化する必要が生じる。しかしながら、膜厚方向の導通を確保する観点から、被接続物が有する導体の高さばらつき以上に導電性粒子を小径化することは難しい。

10

15

20

25

また、導電性粒子を小径化すると、十分な導通を確保するため、導電性粒子の分散密度を高める必要が生じる。しかしながら、導電性粒子の分散密度を高めれば、膜面方向の絶縁性を確保するのが困難となり、信頼性が低下する。

したがって、図16に示すACFにより、被接続物の狭ピッチ化に対応するには自ずと限界がある。そのため、被接続物の導体ピッチ(現状約40 μ m程度)をこれ以上狭ピッチ化することは難しいといった問題があった。

一方、非特許文献1に記載されるACFは、導電性粒子の表面が絶縁性材料によりコーティングされているので、導電性粒子の分散密度を高めても、膜面方向の絶縁性を確保し易いと考えられる。しかしながら、このACFでも、上記と同様の理由により、被接続物が有する導体の高さばらつき以上に導電性粒子を小径化することは難しい。それ故、このACFによっても、被接続物の狭ピッチ化に対応するには自ずと限界がある。もっとも、微小な粒子に絶縁性材料をコーティングすること自体

5

15

20

25

が難しいといった問題もある。

これらに対して、特許文献1に記載のACFは、膜厚方向に貫通させた孔部内に導電性物質が充填されているので、樹脂中に導電性粒子が分散されたACFに比べ、被接続物の狭ピッチ化に対応し易いと考えられる。しかしながら、このACFでは、膜厚方向に微小な貫通孔を多数設けるため、X線やSR(シンクロトロン放射光)などを用いる必要がある。そのため、製造コストが高くなり、長尺物の量産性も乏しいといった問題があった。

4

また、非特許文献 2、非特許文献 3 には、膜厚方向に細孔が規則的に 10 配列したハニカム構造を有する高分子よりなる多孔質膜を、細胞を培養 する基材などに用いる点記載されているが、異方性導電膜の材料に用い る点は、全く開示も示唆もなされていない。

本発明が解決しようとする課題は、接続信頼性を維持しつつ、被接続物のさらなる狭ピッチ化に対応可能であり、また、従来に比較して低コストな異方性導電膜およびその製造方法を提供することにある。

発明の開示

上記課題を解決するため、本発明に係る異方性導電膜は、膜厚方向に 貫通した多数の孔部を有し、孔部はハニカム状に配列されるとともに孔 部の内壁面は外側方向に湾曲されている、高分子よりなる多孔質膜と、 この多孔質膜の孔部内に充填された導電性物質と、多孔質膜の両面に被 覆された接着層とを備えたことを要旨とする。

この際、多孔質膜を形成する高分子は、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリイミド、ポリアミドイミド、シロキサン変性ポリイミド、ポリエーテルイミドおよびポリエーテルエーテルケトンから選択される1種または2種以上の高分子などよりなることが好ましい。

ここで、上記多孔質膜は、疎水性および揮発性を有する有機溶媒と、この有機溶媒に可溶な高分子と、両親媒性物質とを少なくとも含む高分子溶液をキャストした支持基板を相対湿度50%以上の大気下に存在させることにより形成されたものであると良い。

- 5 または、上記多孔質膜および導電性物質は、疎水性および揮発性を有する有機溶媒と、この有機溶媒に可溶な高分子と、両親媒性物質と、導電性物質とを少なくとも含む高分子溶液をキャストした支持基板を相対湿度50%以上の大気下に存在させることにより形成されたものであると良い。
- 10 上記多孔質膜、または、上記多孔質膜および導電性物質がこれらの手法により形成される場合、上記有機溶媒に可溶な高分子としては、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンサルファイド、シロキサン変性ポリイミド、シロキサン変性ポリアミドイミドから選択される1種または2種以上の高分子などを好適に用いることができる。
- 15 他にも、上記多孔質膜は、疎水性および揮発性を有する有機溶媒と、 両親媒性高分子とを少なくとも含む高分子溶液をキャストした支持基板 を相対湿度50%以上の大気下に存在させることにより形成されたもの であっても良い。

または、上記多孔質膜および導電性物質は、疎水性および揮発性を有 20 する有機溶媒と、両親媒性高分子と、導電性物質とを少なくとも含む高 分子溶液をキャストした支持基板を相対湿度50%以上の大気下に存在 させることにより形成されたものであっても良い。

上記多孔質膜、または、上記多孔質膜および導電性物質がこれらの手法により形成される場合、両親媒性高分子としては、主鎖および/または側鎖に親水性基を導入した高分子とカチオン性脂質とのポリイオン性錯体、例えば、ポリアミック酸とカチオン性脂質とのポリイオン性錯体などを好適に用いることができる。なお、両親媒性高分子として、ポリ

25

アミック酸とカチオン性脂質とのポリイオン性錯体を用いた場合、上記 多孔質膜は、膜形成後にイミド化処理されていることが好ましい。

また、本発明に係る異方性導電膜において、上記多孔質膜の孔部の径は、被接続物が有する複数の導体の間隔のうち、最も狭いものよりも小さく、かつ、孔部の間隔は、それら導体の幅のうち、最も狭いものよりも小さいことが好ましい。

5

10

15

20

また、本発明に係る異方性導電膜において、上記導電性物質は、導電性粒子の群よりなることが好ましい。導電性粒子としては、金属粒子などを好適に用いることができる。金属粒子の金属としては、Ag、Au、Pt、Ni、CuおよびPdから選択される1種または2種以上の金属などを好適に用いることができる。この際、孔部内に充填された金属粒子の群は、熱融着されて一体化されていると良い。

また、本発明に係る異方性導電膜において、上記接着層は、熱硬化性 樹脂を半硬化状態としたプリプレグであることが好ましい。この際、熱 硬化性樹脂としては、エポキシ系樹脂などを好適に用いることができる。

一方、本発明に係る異方性導電膜の製造方法は、膜厚方向に貫通した 多数の孔部を有し、孔部はハニカム状に配列されるとともに孔部の内壁 面は外側方向に湾曲されている、高分子よりなる多孔質膜を形成する工 程と、多孔質膜の孔部内に導電性物質を充填する工程と、多孔質膜の両 面に接着層を被覆する工程とを含むことを要旨とする。

ここで、上記多孔質膜の形成は、疎水性および揮発性を有する有機溶媒と、この有機溶媒に可溶な高分子と、両親媒性物質とを少なくとも含む高分子溶液をキャストした支持基板を相対湿度50%以上の大気下に存在させることによると良い。

25 または、上記多孔質膜の形成は、疎水性および揮発性を有する有機溶媒と、両親媒性高分子とを少なくとも含む高分子溶液をキャストした支持基板を相対湿度50%以上の大気下に存在させることによると良い。

また、他の本発明に係る異方性導電膜の製造方法は、膜厚方向に貫通 した多数の孔部を有し、孔部はハニカム状に配列されるとともに孔部の 内壁面は外側方向に湾曲されており、孔部内に導電性物質が充填されて

いる、高分子よりなる多孔質膜を形成する工程と、多孔質膜の両面に接

PCT/JP2005/006584

5 着層を被覆する工程とを含むことを要旨とする。

10

20

25

ここで、上記孔部内に導電性物質が充填されている多孔質膜の形成は、 疎水性および揮発性を有する有機溶媒と、この有機溶媒に可溶な高分子 と、両親媒性物質と、導電性物質とを少なくとも含む高分子溶液をキャ ストした支持基板を相対湿度50%以上の大気下に存在させることによ ると良い。

または、上記孔部内に導電性物質が充填されている多孔質膜の形成は、 疎水性および揮発性を有する有機溶媒と、両親媒性高分子と、導電性物 質とを少なくとも含む高分子溶液をキャストした支持基板を相対湿度 5 0%以上の大気下に存在させることによると良い。

15 本発明に係る異方性導電膜は、ハニカム状に配列された多数の微小な 孔部を有する多孔質膜を備えており、この多孔質膜の孔部内に導電性物 質が充填されている。

そのため、被接続物の導体ピッチが狭ピッチ化された場合であっても、ハニカム状に配列された孔部の径および間隔を小さく形成すれば、狭ピッチ化に容易に対応できる。また、隣接する各孔部は互いに離隔されており、これら孔部内に導電性物質が充填されているので、膜厚方向の導通および膜面方向の絶縁性が十分に確保される。したがって、本発明に係る異方性導電膜によれば、樹脂中に導電性粒子が分散された従来タイプの異方性導電膜に比較して、接続信頼性を維持しつつ、被接続物のさらなる狭ピッチ化に対応することができる。

また、上記多孔質膜は、疎水性および揮発性を有する有機溶媒と、この有機溶媒に可溶な高分子と、両親媒性物質とを少なくとも含む高分子

溶液、あるいは、疎水性および揮発性を有する有機溶媒と、両親媒性高分子とを少なくとも含む高分子溶液をキャストした支持基板を相対湿度 50%以上の大気下に存在させる手法などにより、簡単に形成できる。

そのため、膜厚方向に微小な孔部を多数設けるのに、高コストの原因となるX線やSR(シンクロトロン放射光)などを用いる必要が全くない。したがって、本発明に係る異方性導電膜は、簡単かつ安価に製造でき、また、長尺物も量産し易いなどの利点がある。

5

10

15

20

25

この際、多孔質膜を形成する高分子が、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリイミド、ポリアミドイミド、シロキサン変性ポリイミド、シロキサン変性ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドおよびポリエーテルエーテルケトンから選択される1種または2種以上の高分子よりなる場合には、耐熱性に優れた異方導電性膜となる。

また、上記多孔質膜および導電性物質が、疎水性および揮発性を有する有機溶媒と、この有機溶媒に可溶な高分子と、両親媒性物質と、導電性物質とを少なくとも含む高分子溶液、あるいは、疎水性および揮発性を有する有機溶媒と、両親媒性高分子と、導電性物質とを少なくとも含む高分子溶液をキャストした支持基板を相対湿度50%以上の大気下に存在させる手法により形成されたものである場合には、膜形成過程でその孔部内に導電性物質が充填された多孔質膜を、より簡単に形成できる。

したがって、このような多孔質膜を用いた異方性導電膜は、多孔質膜の孔部中に改めて導電性物質を充填する必要がないので、より簡単かつ 安価に製造でき、さらに、工業的にも量産し易いなどの利点がある。

また、上述した手法により多孔質膜、または、多孔質膜および導電性物質を形成するに当たり、両親媒性高分子として、主鎖および/または側鎖に親水性基を導入した高分子とカチオン性脂質とのポリイオン性錯体な体、例えば、ポリアミック酸とカチオン性脂質とのポリイオン性錯体な

5

10

15

どを用いた場合には、疎水性の有機溶媒に溶解し難い高分子よりなる多 孔質膜を備えた異方性導電膜を得ることができる。

なお、両親媒性高分子が、ポリアミック酸とカチオン性脂質とのポリイオン性錯体である場合には、膜形成後にイミド化処理が施されることにより、ポリイミドよりなる多孔質膜を備えた、耐熱性に優れた異方性 導電膜を得ることができる。

また、本発明に係る異方性導電膜において、上記多孔質膜の孔部の径が、被接続物が有する複数の導体の間隔のうち、最も狭いものよりも小さく、かつ、孔部の間隔が、それら導体の幅のうち、最も狭いものよりも小さい場合には、膜面方向の絶縁性が確実なものとなり、高い接続信頼性が得られる。

また、本発明に係る異方性導電膜において、導電性物質が導電性粒子の群よりなる場合には、孔部内に導電性粒子が均一に充填され易いので、膜厚方向の導通に優れる。また、導電性粒子が金属粒子である場合には、粒子の小径化により金属の融点を下げることができ、低温で熱融着させ易い。

孔部内に充填された金属粒子の群が熱融着されて一体化されている場合には、金属粒子間の隙間が少なくなるとともに接触抵抗が小さくなり、膜厚方向の電気抵抗を小さくすることができる。また、熱融着により、

20 金属粒子間に存在する有機物質などが取り除かれるので、これによって も膜厚方向の電気抵抗を小さくすることができる。

この際、金属粒子の金属が、Ag、Au、Pt、Ni、CuおよびPdから選択される1種または2種以上よりなる場合には、電気導電性に優れるので、膜厚方向の導通を得やすい。

25 また、本発明に係る異方性導電膜において、接着層が、熱硬化性樹脂 を半硬化状態としたプリプレグである場合には、被接続物が有する導体 間の隙間部分に接着層が流動排除され易く、また、被接続部と密着性も

高まり、高い接続信頼性を確保することができる。

5

10

20

25

この際、熱硬化性樹脂がエポキシ系樹脂である場合には、被接続部との密着性に優れる。

一方、本発明に係る異方性導電膜の製造方法によれば、導電性粒子が 樹脂中に分散された従来タイプの異方性導電膜に比較して、接続信頼性 を維持しつつ、被接続物のさらなる狭ピッチ化に対応可能な異方性導電 膜を製造することができる。

この際、多孔質膜の形成を、疎水性および揮発性を有する有機溶媒と、この有機溶媒に可溶な高分子と、両親媒性物質とを少なくとも含む高分子溶液、あるいは、疎水性および揮発性を有する有機溶媒と、両親媒性高分子とを少なくとも含む高分子溶液をキャストした支持基板を相対湿度50%以上の大気下に存在させることによって行った場合には、ハニカム状に配列された多数の孔部を有する多孔質膜を簡単に形成できる。そのため、安価に異方性導電膜を製造することができる。

15 また、他の本発明に係る異方性導電膜の製造方法によれば、導電性粒子が樹脂中に分散された従来タイプの異方性導電膜に比較して、接続信頼性を維持しつつ、被接続物のさらなる狭ピッチ化に対応可能な異方性導電膜を製造することができる。

この際、孔部内に導電性物質が充填されている多孔質膜の形成を、疎水性および揮発性を有する有機溶媒と、この有機溶媒に可溶な高分子と、両親媒性物質と、導電性物質とを少なくとも含む高分子溶液、あるいは、疎水性および揮発性を有する有機溶媒と、両親媒性高分子と、導電性物質とを少なくとも含む高分子溶液をキャストした支持基板を相対湿度50%以上の大気下に存在させることによって行った場合には、多孔質膜の孔部中に改めて導電性物質を充填する必要がないので、より安価に異方性導電膜を製造することができる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明に係る異方性導電膜の構成を模式的に示した断面図である。

図2は、本発明に係る異方性導電膜中の多孔質膜の構成を模式的に示 5 した図であり、(a)が多孔質膜の断面図、(b)が多孔質膜の平面図 である。

図3は、図2に示した多孔質膜の孔部に導電性物質が充填された状態を模式的に示した図である。

図4は、ハニカム状に配列された多数の孔部を有する多孔質膜が自発10 的に形成される原理を模式的に示した図である。

図5は、本発明に係る異方性導電膜の使用方法を模式的に説明するための図である。

図6は、実施例1に係る異方性導電膜の作製時に得られた、ポリスルホンよりなる多孔質膜の電子顕微鏡像である。

15 図7は、実施例1に係る異方性導電膜の作製時に得られた、孔部内に Ag粒子が充填された多孔質膜の電子顕微鏡像である。

図8は、実施例2に係る異方性導電膜の作製時に得られた、ポリスル ホンよりなる多孔質膜の電子顕微鏡像である。

図9は、実施例2に係る異方性導電膜の作製時に得られた、孔部内に 20 Ag粒子が充填された多孔質膜の電子顕微鏡像である。

図10は、実施例3に係る異方性導電膜の作製時に得られた、シロキサン変性ポリイミドよりなる多孔質膜の電子顕微鏡像である。

図11は、実施例3に係る異方性導電膜の作製時に得られた、孔部内にAg粒子が充填された多孔質膜の電子顕微鏡像である。

25 図12は、実施例4に係る異方性導電膜の作製時に得られた、シロキ サン変性ポリイミドよりなる多孔質膜の電子顕微鏡像である。

図13は、実施例4に係る異方性導電膜の作製時に得られた、孔部内

にAg粒子が充填された多孔質膜の電子顕微鏡像である。

図14は、異方導電性の評価を行った際に用いた、くし型電極を模式的に示した図である。

図15(a)は、膜厚方向の導通性能の評価を、図15(b)は、膜 5 面方向の絶縁性能の評価を模式的に説明するための図である。

図16は、従来の代表的な異方性導電膜の構造とその接続原理を示した図である。

発明を実施するための最良の形態

- 10 以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。図1は、本発明に係る異方性導電膜の構成を模式的に示した断面図である。また、図2は、本発明に係る異方性導電膜中の多孔質膜の構成を模式的に示した図である。また、図3は、図2に示した多孔質膜の孔部に導電性物質が充填された状態を模式的に示した図である。
- 15 初めに、図 1 ~ 図 3 を用いて、本発明に係る異方性導電膜(以下、「本 ACF」という。)の構成について説明する。

図1に示すように、本ACF10は、多孔質膜12と、導電性物質14と、接着層16とを基本的構成として備えている。

本ACF10において、多孔質膜12は、高分子により形成されるも20 ので、図2(a)に示すように、膜厚方向に貫通した多数の孔部18を有している。また、これら孔部18の内壁面22は、外側方向に向かって略球面状に湾曲されている。また、図2(b)に示すように、これら孔部18は、ハニカム状に配列されており、隣接する各孔部18同士は、隔壁20により離間されている。

25 ここで、多孔質膜における孔部の径および間隔は、被接続物(例えば、I Cチップ、フレキシブルプリント配線板: F P C など)が有する複数の導体(例えば、突起電極、配線パターンなど)の幅や間隔などを考慮

して決定すれば良い。

5

10

15

また、膜面方向の絶縁性を確実なものとし、高い接続信頼性を得るなどの観点から、上記 孔部の径は、被接続物が有する複数の導体の間隔のうち、最も狭いものよりも小さく、かつ、上記 孔部の間隔は、被接続物が有する複数の導体の幅のうち、最も狭いものよりも小さいことが望ましい。

好ましくは、上記 孔部の径は、被接続物が有する複数の導体の間隔の うち、最も狭いものの 1 / 2 以下、かつ、上記 孔部の間隔は、被接続物 が有する複数の導体の幅のうち、最も狭いものの 1 / 2 以下とするのが 良い。

なお、図2(b)に示すように、孔部の径とは、膜表面または裏面に表れる孔部の開口部分の直径Rを測定して平均した値をいい、孔部の間隔とは、膜表面または裏面に表れる孔部の開口部分と隣接する孔部の開口部分との間の距離 Lを測定して平均した値をいう。また、上記直径Rおよび距離Lは、多孔質膜表面の電子顕微鏡写真、光学顕微鏡写真などより測定すれば良い。

また、多孔質膜の厚さは、本ACFの機械的強度、耐電圧性などを考慮して決定すれば良い。好ましくは、 $1\sim100~\mu$ m、より好ましくは、 $5\sim50~\mu$ mの範囲内にあるのが良い。

また、多孔質膜を形成する高分子としては、具体的には、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリイミド、ポリアミドイミド、シロキサン変性ポリイミド、シロキサン変性ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエステル、ポリアミド、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素樹脂などが挙げられ、これらは1種または2種以上混合して使用しても良い。この内、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリイミド、ポリアミドイミド、シロキサン変性ポリイミド、

5

15

シロキサン変性ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテル エーテルケトンは、耐熱性に優れるため好適である。

本ACFにおいて、導電性物質14は、図3に示すように、基本的には多孔質膜12の孔部18内に充填されている。この際、導電性物質14は、膜厚方向の電気的接続の信頼性を高める観点から、孔部18外に僅かに突出する突出部24を有していることが好ましい。

この場合、突出部の高さは、被接続部が有する導体の高さばらつきなどを考慮して決定すれば良い。好ましくは、 $0.1\sim10\mu$ m、より好ましくは、 $1\sim5\mu$ mの範囲内にあるのが良い。

10 また、導電性物質としては、微小な孔部内へ均一に充填され易く、膜厚方向の導通に優れるなどの観点から、導電性粒子の群よりなることが好ましい。この際、導電性粒子の平均径は、多孔質膜の孔径などに応じて決定すれば良い。好ましくは、1μm程度以下である。

上記導電性粒子としては、具体的には、金属粒子、樹脂めっき粒子、 カーボン粒子などが挙げられ、これらは、1種または2種以上混合して 使用しても良い。

これら導電性粒子の内では、金属粒子を好適に用いることができる。 電気抵抗が小さく、また、粒子の小径化により、金属の融点が下がるの で、低温で熱融着され易いからである。

- 20 この際、金属粒子としては、具体的には、Ag粒子、Au粒子、Pt粒子、Ni粒子、Cu粒子、Pd粒子などが挙げられ、これらは1種または2種以上混合されていても良い。これらの金属粒子は、電気導電性に優れるので、膜厚方向の導通を得やすいからである。これら金属粒子の内、好ましくはAg粒子を好適に用いることができる。
- 25 ここで、導電性粒子として、金属粒子や樹脂めっき粒子など、少なく とも粒子表面が金属からなる粒子を用いる場合、孔部内に充填されたこ れら粒子の群は、孔部内において、熱融着されて一体化されていること

が好ましい。これら粒子間の隙間が少なくなるとともに接触抵抗が小さくなり、膜厚方向の電気抵抗が小さくなるからである。また、熱融着により、これら粒子間に存在する有機物質などが取り除かれるので、これによっても膜厚方向の電気抵抗が小さくなるからである。

5 なお、本ACFでは、上記多孔質膜が有する全ての孔部に導電性物質が充填されていても良いし、孔部の一部に導電性物質が充填されていない箇所が部分的に存在していても良い。すなわち、被接続物が有する導体と対向する孔部のうち、少なくとも1つ以上の孔部に導電性物質が充填されていれば良い。

10 本ACFにおいて、接着層16は、図1に示すように、孔部18内に 導電性物質14が充填された多孔質膜12の表裏面に被覆される。

接着層の厚さは、被接続物が有する導体の高さ、導体の間隔などを考慮して決定すれば良い。好ましくは、 $0.1\sim100\,\mu\,\mathrm{m}$ 、より好ましくは、 $1\sim50\,\mu\,\mathrm{m}$ の範囲内にあるのが良い。

15 ここで、接着層材料としては、被接続物との接着性、絶縁性を有するものであれば、何れのものでも使用することができる。具体的には、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂、シアネート樹脂などの熱硬化性樹脂を半硬化状態としたプリプレグなどが好適な一例として挙げられる。接着層がプリプレグである場合には、被接続物が有する導体間の隙間部分に接着層が流動排除され易く、また、被接続部との密着性も高まり、高い接続信頼性を確保することができる利点がある。

上記熱硬化性樹脂としては、被接続部との密着性に優れるなどの観点から、エポキシ系樹脂を好適に用いることができる。

25 次に、上記構成を有する本ACFの製造方法について説明する。本ACFの製造方法は、基本的には、多孔質膜を形成する工程と、多孔質膜の孔部内に導電性物質を充填する工程と、多孔質膜の両面に接着層を被

覆する工程とを含むか、あるいは、孔部内に導電性物質が充填された多 孔質膜を形成する工程と、多孔質膜の両面に接着層を被覆する工程とを 含んでいる。

PCT/JP2005/006584

(多孔質膜の形成)

- 5 本ACFの製造方法における、上記多孔質膜の形成工程は、基本的には、次の手法を用いるのが好適である。先ず、その手法の概略および原理を図4を用いて説明する。その手法とは、簡単に説明すれば、水と混ざらず、揮発する有機溶媒中に高分子を溶かし、この高分子溶液をキャストした支持基板を、高い湿度条件下に存在させる手法である。
- 10 この手法によれば、次の原理によってハニカム状に配列された多数の 孔部を有する多孔質膜が自発的に形成される。すなわち、図4に示すよ うに、1)有機溶媒が蒸発する際の潜熱によって空気中の水分子が結露 して微小な水滴26となり、高分子溶液28の表面上で細密にパッキン グする。2)さらに潜熱によって高分子溶液28内に生じた対流やキャ ピラリーフォースにより、高分子溶液28と支持基板30との界面まで 水滴26が輸送される。3)有機溶媒の後退により支持基板30上に水 滴26が固定される。4)さらに水滴26が蒸発することにより、規則 的に配列した水滴26を鋳型として、ハニカム状に配列された多数の孔 部18を有する多孔質膜12が形成される。なお、水滴26が鋳型とな 20 るため、孔部18の内壁面22は、外側に湾曲された状態となる。

以下、本ACFの製造方法についてより詳細に説明する。すなわち、上記高分子溶液としては、疎水性および揮発性を有する有機溶媒と、この有機溶媒に可溶な高分子と、両親媒性物質とを少なくとも含むものを用いることができる。

25 疎水性および揮発性を有する有機溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレンなどのハロゲン化物、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、メチルエチ

ルケトン(MEK)、アセトンなどのケトン類などが挙げられ、これらは1種または2種以上混合して用いても良い。

上記有機溶媒に可溶な高分子としては、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンサルファイド、シロキサン変性ポリイミド、シロキサン変性ポリアミドイミドなどが挙げられ、これらは1種または2種以上混合して用いても良い。なお、ポリイミド、ポリアミドイミドを用いる場合、シロキサンにより変性するのは、上記有機溶媒への溶解性を向上させるためである。

5

ここで、上記両親媒性物質とは、いわゆる、界面活性剤のことであり、 10 疎水的な部位と親水的な部位とを合わせ持った化合物をいう。この両親 媒性物質は、主に、高分子溶液の表面上に生じる水滴群を安定化させる などの目的で添加される。なお、水滴群が安定化するのは、両親媒性物 質の疎水部が疎水性有機溶媒となじみ、これにより生じた逆ミセルの空 間部分に水が保持され易いためと推測される。

15 このような両親媒性物質としては、具体的には、親水性のアクリルアミドポリマーを主鎖骨格とし、疎水性側鎖としてドデシル基、親水性側鎖としてラクトース基もしくはカルボキシル基を併せもつポリマー、または、ヘパリンやデキストラン硫酸などのアニオン性多糖と4級の長鎖アルキルアンモニウム塩とのポリイオン性錯体などが挙げられ、これらは1種または2種以上混合して用いても良い。

この際、上記高分子溶液に含まれる高分子の濃度は、0.1~50重量%、好ましくは、0.1~10重量%の範囲内にあることが好ましい。 高分子の濃度がこの範囲内にあれば、十分な機械的強度を有する多孔 質膜が得られるし、また、十分なハニカム構造が得られるからである。

25 また、上記高分子溶液に含まれる両親媒性物質は、上記高分子に対して、0.01~20重量%、好ましくは、0.05~10重量%の範囲内で添加されることが好ましい。

5

10

20

25

両親媒性物質がこの範囲内で添加されておれば、ハニカム構造が安定 して得られるからである。

本ACFの製造方法における、上記多孔質膜の形成工程では、上記説明した高分子溶液に代えて、疎水性および揮発性を有する有機溶媒と、両親媒性高分子とを少なくとも含む高分子溶液を用いても良い。

ここで、両親媒性高分子とは、疎水的な部位と親水的な部位とを合わ せ持った高分子をいう。

このような両親媒性高分子としては、具体的には、主鎖および/または側鎖に-SO3H基、-COOH基などの親水性基を導入したポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドなどの高分子とカチオン性脂質とのポリイオン性錯体、ポリアミック酸とカチオン性脂質とのポリイオン性錯体などが挙げられ、これらは1種または2種以上混合して用いても良い。

上記において、ポリアミック酸とは、テトラカルボン酸二無水物とジ 15 アミン化合物とを極性溶媒中で重合させて得られる樹脂組成物である。

上記ポリアミック酸としては、3,3'4、4'ービフェニルテトラカルボン酸、3,3'4、4'ービフェニルエーテルテトラカルボン酸、3、3'4、4'ービフェニルスルホンテトラカルボン酸、3、3'4、4'ーベンゾフェノンテトラカルボン酸、2、2ービス(3,4ージカルボキシフェニル)プロパン、1、1、1、3、3、3ーへキサフルオロー2、2ービス(3、4ジカルボキシフェニル)プロパン、ビス(3、4ジアルボキシフェニル)テトラメチルジシロキサンなどのビフェニル構造を有するテトラカルボン酸およびこれらの二無水物、シクロブタンテトラカルボン酸、1、2、3、4ーシクロペンタンテトラカルボン酸、2、3、4、5ーテトラヒドロフランテトラカルボン酸、1、2、4、5ーシクロヘキサンテトラカルボン酸、3、4ージカルボキシー1ーシ

クロヘキシルコハク酸、3、4-ジカルボキシー1、2、3、4-テト

ラヒドロー1ーナフタレンコハク酸などの脂環式テトラカルボン酸およびこれらの二無水物、ピロメリット酸、2、3、6、7ーナフタレンテトラカルボン酸、1、2、5、6ーナフタレンテトラカルボン酸、1、4、5、8ーナフタレンテトラカルボン酸、2、3、6、7ーアントラセンテトラカルボン酸、1、2、5、6ーアントラセンテトラカルボン酸、2、3、4、5、一ピリジンテトラカルボン酸、2、6ービス(3、4ージカルボキシフェニル)ピリジンなどの芳香族テトラカルボン酸およびこれらの二無水物、ピロメサート酸、トリメリート酸などが挙げられ、これらは1種または2種以上混合して使用しても良い。

5

- また、上記ジアミン化合物としては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2、5-ジアミノトルエン、2、6-ジアミノトルエン、4、4-ジアミノビフェニル、3、3'-ジメチルー4、4'-ジアミノビフェニル、3、3'-ジメトキシー4、4'-ジアミノビフェニル、3、3'-ジメトキシー4、4'-ジアミノビフェニル、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、2、2'-ジアミノジフェニルプロパン、ビス(3、5-ジエチル4-アミノフェニル)メタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノベンゾフェノン、ジアミノナフタレン、1、4-ビス(4-アミノフェノキ
- シ)ベンゼン、1、4ービス(4ーアミノフェニル)ベンゼン、9、1 0ービス(4ーアミノフェニル)アントラセン、1、3ービス(4ーア 20 ミノフェノキシ)ベンゼン、4、4'ービス(4ーアミノフェノキシ) ジフェニルスルホン、2、2ービス[4ー(4ーアミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2、2'ートリフルオロメチルー4、4'ージアミノビフェニル、4、4'ービス(4ージアミノフェノキシ)オクタフルオロビフェニルなどの芳香族ジアミン、ビス(4ーアミノシクロヘキシル)メタンなどの脂環式ジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミ

ンなどの脂肪族ジアミン、ジアミノシロキサンなどが挙げられ、これら

は1種または2種以上混合して使用しても良い。

また、カチオン性脂質としては、炭素数 4 以上の脂肪族アンモニウム 塩化合物、脂環式アンモニウム塩化合物などが挙げられる。

具体的には、オクチルアミン、デシルアミン、テトラデシルアミン、 ヘキサデシルアミン、ステアリルアミン、ドコシルアミン、シクロヘキ 5 シルアミンなどの第一アミン類の塩、ジペンチルアミン、ジヘキシルア ミン、ジオクチルアミン、ジデシルアミン、ジテトラデシルアミン、ジ ヘキサデシルアミン、ジステアリルアミン、ジドコシルアミン、Nーメ チルオクチルアミン、N-メチル-n-デシルアミン、N-メチル-n ーテトラデシルアミン、N-メチル-n-ヘキサデシルアミン、N-メ 10 チル-n-オクタデシルアミン、N-メチル-n-エイコシルアミン、 N-メチル-n-ドコシルアミン、N-メチル-n-シクロヘキシルア ミンなどの第2アミン類の塩、N, N-ジメチルオクチルアミン、N. N-ジメチル-n-デシルアミン、N. N-ジメチル-n-テトラデシ ルアミン、N, N-ジメチル-n-ヘキサデシルアミン、N, N-ジメ 15 チルーn-オクタデシルアミン、N, N-ジメチル-n-エイコシルア ミン、N, Nージメチルーnードコシルアミン、N, Nージメチルーn ーシクロヘキシルアミンなどの第 3 アミン類の塩、ジメチルジオクチル アミン、ジメチルジデシルアミン、ジメチルジテトラデシルアミン、ジ 20 メチルジヘキサデシルアミン、ジメチルジオクタデシルアミン、ジメチ ルジエイコシルアミン、ジメチルジドコシルアミン、ジメチルジシクロ ヘキシルアミンなどの第4アミン類の塩などが挙げられ、これらは1種 または2種以上混合して使用しても良い。

上記ポリアミック酸とカチオン性脂質とのポリイオン性錯体は、ポリ 25 アミック酸を塩基により中和したものを含む溶液にカチオン性脂質、ま たは、上記アミック酸の重合に用いることができる有機溶媒に溶解させ たカチオン性脂質の溶液を配合することなどにより得れば良い。

また、ポリアミック酸とカチオン性脂質とのポリイオン性錯体を用いた場合には、形成された膜を、既知の手法によりイミド化するのが好ましい。ポリアミック酸を閉環してポリイミドからなる多孔質膜とするためである。

5 多孔質膜の形成工程において、疎水性および揮発性を有する有機溶媒と、両親媒性高分子とを少なくとも含む高分子溶液を用いる場合、この高分子溶液に含まれる両親媒性高分子の濃度は、0.1~50重量%、好ましくは、0.1~10重量%の範囲内にあることが好ましい。

両親媒性高分子の濃度がこの範囲内にあれば、十分な機械的強度を有 10 する多孔質膜が得られるし、また、十分なハニカム構造が得られるから である。

なお、疎水性および揮発性を有する有機溶媒は、上述したものと同様 であるので説明は省略する。

上記多孔質膜を形成するに当たり、上述した高分子溶液をキャストする支持基板の材料としては、ガラス、金属、シリコンウェハーなどの無機材料、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエーテルケトン、フッ素樹脂などの高分子材料、水、流動パラフィンなどが挙げられる。

15

20

25

また、高分子溶液のキャスト量は、多孔質膜の孔部の径が、被接続物が有する複数の導体の間隔のうち、最も狭いものよりも小さく、かつ、 孔部の間隔が、被接続物が有する複数の導体の幅のうち、最も狭いもの よりも小さくなるようにするなど、適宜調節すれば良い。

具体的には、高分子溶液のキャスト量は、塗布厚が $50\sim3500\mu$ m、好ましくは、 $150\sim2000\mu$ mの範囲内にあることが好ましい。また、高分子溶液をキャストした支持基板は、相対湿度 $50\%\sim95\%$ の大気下に存在させることが望ましい。相対湿度が50%未満では、結露が不十分となる傾向が見られ、95%を越えると、環境の制御が難しくなる傾向が見られるからである。

なお、上記多孔質膜の形成工程では、相対湿度50%~95%の大気下中で高分子溶液を支持基板上にキャストしても良いし、予め高分子溶液をキャストした支持基板を相対湿度50%~95%の大気下に置いても良い。また、相対湿度50%~95%の大気は、高分子溶液に吹きかけても良い。

また、上記多孔質膜の形成工程では、有機溶媒の蒸発や、高分子溶液 表面に配列された水滴群の蒸発を促進させるため、多孔質膜の形成に影響を及ぼさない程度で加熱、乾燥などを行っても良い。

(導電性物質の充填)

5

15

10 次に、本ACFの製造方法において、多孔質膜の孔部内に導電性物質 を充填する手法は、用いる導電性物質の種類や性状などを考慮して適宜 選択すれば良い。

導電性物質の充填法としては、例えば、上記高分子溶液中にさらに導電性物質を含有させる方法などが挙げられる。すなわち、多孔質膜の作製時に用いる高分子溶液中に導電性物質を共存させると、膜形成過程でその孔部内に導電性物質が充填された多孔質膜が自発的に形成される。そのため、この方法によれば、多孔質膜の孔部に改めて導電性物質を充填する必要がないので、多孔質膜の孔部内に導電性物質を充填する必要がないので、多孔質膜の孔部内に導電性物質を充填する工程を省略できる利点がある。

20 高分子溶液中の導電性物質の含有量としては、 $1\sim52$ 重量%、好ましくは、 $1\sim10$ 重量%の範囲内にあることが好ましい。また、導電性物質としては、平均粒径が 1μ m程度以下の導電性粒子を用いるのが好ましい。

他の導電性物質の充填法としては、例えば、高分子が不溶な溶媒中に 25 導電性物質を分散し、この分散溶液中に多孔質膜を浸漬することにより、 孔部内および孔部内より僅か外側に導電性物質を吸着させる方法などが 挙げられる。この際、上記溶媒としては、エタノールなどのアルコール 5

10

系溶媒、水、エステル系溶媒、アミド系溶媒、炭化水素系溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒などが挙げられる。

分散溶液中の導電性物質の含有量としては、 $1\sim80$ 重量%、好ましくは、 $1\sim10$ 重量%の範囲内にあることが好ましい。導電性物質としては、平均粒径が 1μ m程度以下の導電性粒子を用いるのが好ましい。なお、分散溶液から多孔質膜を引き上げる際の引き上げ速度、浸漬時間などは、多孔質膜の孔径、分散溶液中の導電性物質の含有量などに応じて種々調整すれば良い。

また例えば、導電性粒子として金属粒子を用いる場合、金属粒子と同種の金属のアルコキシドにより表面修飾したガラス基板などの上に、多孔質膜を載置し、これを分散溶液中に浸漬することにより、孔部内および孔部内より僅か外側に選択的に導電性粒子を吸着させる方法などが挙げられる。

この場合、用いる金属アルコキシドとしては、Cu、Ni、Ti、F 15 e などのアルコキシドなどが挙げられる。

さらに例えば、導電性粒子として金属粒子を用いる場合、多孔質膜の一方の面に金属膜を張り付け、これを電極として電解めっきを施した後、エッチングにより金属膜を除去することにより、孔部内および孔部内より僅か外側に金属粒子を選択的に析出させる方法などが挙げられる。

20 (接着層の形成)

次に、本ACFの製造方法において、孔部内に導電性物質が充填された多孔質膜の両面に接着層を被覆するには、コーターなど公知の塗布手段を用いて接着層材料を塗布する方法や、予め作製しておいた膜状の接着層をラミネートする方法などが挙げられる。

25 次に、本ACFの使用方法を図5を用いて説明する。図5に示すように、本ACF10を、例えば、基板32と基板34の間に置き、接着層16が流動する温度で短時間熱プレスすると、接着層16が流動排除さ

れるとともに、基板32の電極36と基板34の電極38との間に導電性物質14が挟み込まれる。そしてこの状態を保持したまま樹脂が硬化すると、導電性物質14を介して両電極36、38間は電気的に接続される。一方、隣接する電極36(38)同士は接着層16により電気的に絶縁される。また、接着層16の硬化により、基板32と基板34とは機械的に接続される。

本発明は上記実施形態に何ら限定されるものではなく、本発明の趣旨 を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。

10 実施例

5

以下、実施例を用いて本発明を詳細に説明する。

1. 実施例に係る異方性導電膜の作製

(実施例1)

クロロホルムにポリスルホン(アルドリッチ製、分子量Mw=56,

15 000)を0.1 [wt%] の濃度で溶解した液に、両親媒性物質として、ドデシルアクリルアミドとカプロン酸の共重合体をポリスルホンに対して10 [wt%] 添加し、高分子溶液を調製した。

次いで、この高分子溶液を、相対湿度 50%の空気を連続的に吹き付けているシャーレ($\phi90[mm]$)に塗布膜厚 $780[\mu m]$ でキャ 20 ストし、クロロホルムを揮発させた。その結果、図 6 に示すように、膜厚方向に貫通した多数の孔部を有し、孔部はハニカム状に配列されるとともに、孔部の内壁面は外側方向に湾曲されている、ポリスルホンよりなる多孔質膜が得られた。なお、多孔質膜の孔部の孔径は、 5μ m程度であった。

25 次に、濃度3 [w t %]のAgエタノール分散溶液(日本ペイント製、「ファインスフィアS V E 1 O 2」、平均粒径 5 O n m)中に、上記多孔質膜を浸漬し、5 [μ m / s e c]の速度で引き上げた。その結果、

図7に示すように、孔部内にAg 粒子が充填された多孔質膜が得られた。なお、充填したAg 粒子は、150 で 5 分間加熱することにより熱融着させた。

次に、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン製、「エピコート1001」)と、NBR(日本ゼオン製、「ニポール1072J」)と、イミダゾール硬化剤(四国化成製、「キュアゾールC112」)とを、ビスフェノールA型エポキシ樹脂:NBR:イミダゾール硬化剤=40:50:5の重量割合で、固形分が[30wt%]となるようにMEK/THF=50/50の混合溶媒に溶解し、この液を60℃で10分間乾燥させて接着層を作製した。

次いで、この接着層を、孔部内にAg粒子が充填された多孔質膜の両面にラミネートし、実施例1に係る異方性導電膜を作製した。

(実施例2)

5

10

クロロホルムにポリスルホンを0.2[wt%]の濃度で溶解した点、 2 を布膜厚を $1560[\mu m]$ とした点以外は、実施例1と同様にして実 施例2に係る異方性導電膜を作製した。実施例2に係る異方性導電膜の作製時に得られた、ポリスルホンよりなる多孔質膜、孔部内にAg粒子が充填された多孔質膜をそれぞれ図8、図9に示す。なお、多孔質膜の孔部の孔径は、 10μ m程度であった。

20 (実施例3)

25

ポリスルホンの代わりに、シロキサン変性ポリイミド(宇部興産製、「R15」)をクロロホルムに 0.1 [wt%] の濃度で溶解した点、Agエタノール分散溶液に多孔質膜を浸漬した後の引き上げ速度を 7 [μ m/sec] とした点以外は、実施例 1 と同様にして実施例 3 に係る異方性導電膜を作製した。実施例 3 に係る異方性導電膜の作製時に得られた、シロキサン変性ポリイミドよりなる多孔質膜、孔部内にAg粒子が充填された多孔質膜をそれぞれ図 1 0 、図 1 1 に示す。なお、多孔

質膜の孔部の孔径は、5 µ m程度であった。

(実施例4)

5

10

15

20

25

クロロホルムにシロキサン変性ポリイミドを0.2[wt%]の濃度で溶解した点、塗布膜厚を $1560[\mu m]$ とした点、AgxgJール分散溶液に多孔質膜を浸漬した後の引き上げ速度を $5[\mu m/sec]$ とした以外は、実施例3と同様にして実施例4に係る異方性導電膜を作製した。実施例4に係る異方性導電膜の作製時に得られた、シロキサン変性ポリイミドよりなる多孔質膜、孔部内にAg粒子が充填された多孔質膜をそれぞれ図12、図13に示す。なお、多孔質膜の孔部の孔径は、13 μ m程度であった。

(実施例5)

ビフェニルテトラカルボン酸無水物 (BPDA) 29.4g (0.1 mo1) とジアミノジフェニルエーテル (DDE) 20.0g (0.1 mo1) とのポリアミック酸をN-メチルー2ーピロリドン (NMP) 278g中、23 $^{\circ}$ Cにて24時間反応させ、ポリアミック酸溶液を調製した。次いで、この溶液を酢酸エチル2Lにゆっくりと投入し、再沈殿

させ、ろ過、乾燥させてポリアミック酸粉末35.0gを作製した。

次いで、このポリアミック酸100mgを、pH8の水に熱をかけて溶解させた。一方、ジメチルジオクタデシルアンモニウムブロミド200mgを、200mLの水に超音波をかけて分散させた。次いで、上記2液を混合し、温度を室温に戻して一晩攪拌した。この後、クロロホルムを加え、分液漏斗でクロロホルム相を分取した。次いで、エバポレータでクロロホルムを濃縮し、アセトンで再沈した。次いで、遠心分離機で2600rpm,30分間遠心分離し、溶媒を乾燥させた(52.5mg)。次いで、このポリイオン性錯体溶液を希釈し、濃度0.5[wt%]の高分子溶液を調製した。

次に、この高分子溶液を、相対湿度50%の空気を連続的に吹き付け

ているシャーレ(ϕ 9 0 [mm])に塗布膜厚 7 8 0 [μ m]でキャストし、クロロホルムを揮発させた。その結果、膜厚方向に貫通した多数の孔部がハニカム状に配列されたポリイミド前駆体よりなる前駆体膜が得られた。

 次いで、この前駆体膜を、ベンゼン:無水酢酸:ピリジン=3:1: 1の溶液中に一晩浸漬し、ポリイオン性錯体をイミド化処理した。これにより、膜厚方向に貫通した多数の孔部を有し、孔部はハニカム状に配列されるとともに、孔部の内壁面は外側方向に湾曲されている、ポリイミドよりなる多孔質膜が得られた。この際、カチオン性脂質は、エタノールでリンスすることによって除去した。なお、多孔質膜の孔部の孔径は、4μm程度であった。

次に、濃度 3 [w t %] のA g x y y w t w

次に、上述したビスフェノールA型エポキシ樹脂と、NBRと、イミダゾール硬化剤とを、ビスフェノールA型エポキシ樹脂:NBR:イミダゾール硬化剤=40:50:5の重量割合で、固形分が30 [wt%]となるようにMEK/THF=50/50の混合溶媒に溶解し、この液を60℃で10分間乾燥させて接着層を作製した。

次いで、この接着層を、孔部内にAg粒子が充填された多孔質膜の両面にラミネートすることにより、実施例5に係る異方性導電膜を作製した。

25 (実施例 6)

15

20

得られたポリイオン性錯体溶液を希釈して濃度 0.7[wt%] の高分子溶液を調製した点、塗布膜厚を $1560[\mu m]$ とした点以外は、

28

実施例 5 と同様にして実施例 6 に係る異方性導電膜を作製した。実施例 6 に係る異方性導電膜の作製時に得られた、ポリイミドよりなる多孔質膜の孔部の孔径は、8 μ m程度であった。

2. 異方導電性の評価

5 次に、上記作製した実施例に係る異方性導電膜につき、膜厚方向の導 通性能および膜面方向の絶縁性能を評価することにより異方導電性の評 価を行った。

(1) 膜厚方向の導通性能の評価

膜厚方向の導通性能の評価は、以下のように行った。すなわち、実施 10 例1~6に係る各異方性導電膜の一方面を、図14に示した所定のピッチ P を有するくし型電極40(隣り合う電極42、42が、絶縁基材44により互いに絶縁されて配置されているくし状の電極)にそれぞれ仮 圧着した。次いで、図15(a)に示すように、くし型電極40を仮圧 着した各異方性導電膜10を、その他方面側が、ガラス板46上に積層 した銅板48と接するようにそれぞれ載置し、170℃×20secで本圧着した。

次いで、このようにして得られた試料 $A1\sim A6$ (Aの添字は、各実施例の番号に対応する)につき、テスター50で導通性能を評価した。なお、本評価では、実施例1、実施例3および実施例5に係る異方性導電膜については、くし型電極40のピッチ $P=30\mu$ mとし、実施例2、実施例4および実施例6に係る異方性導電膜については、くし型電極のピッチ $P=100\mu$ mとした。

本評価の結果、試料 $A_1 \sim A_6$ は、くし型電極間の抵抗値が何れも0 [Ω] であることが確認できた。

25 (2) 膜面方向の絶縁性能の評価

20

膜面方向の絶縁性能の評価は、以下のように行った。すなわち、実施 例1~6に係る各異方性導電膜の一方面を、上記と同様のくし型電極4 0 にそれぞれ仮圧着した。次いで、図15(b)に示すように、くし型電極40を仮圧着した各異方性導電膜10を、その他方面側が、ガラス板46と接するようにそれぞれ載置し、170 $\mathbb{C} \times 20$ s e c で本圧着

29

PCT/JP2005/006584

WO 2005/096442

した。

- 5 次いで、このようにして得られた試料 $B1\sim B6$ (Bの添字は、各実施例の番号に対応する)につき、テスター50で絶縁性能を評価した。なお、本評価における、くし型電極のピッチPは、上記と同様とした。本評価の結果、試料 $B1\sim B6$ は、くし型電極間の抵抗値が何れも、 10^8 [Ω] 以上であることが確認できた。
- 10 これら評価結果によれば、本実施例に係る異方性導電膜は、十分な異 方導電性を有していることが確認できた。

請求の範囲

1. 膜厚方向に貫通した多数の孔部を有し、前記孔部はハニカム状に配列されるとともに前記孔部の内壁面は外側方向に湾曲されている、高分子よりなる多孔質膜と、

この多孔質膜の前記孔部内に充填された導電性物質と、

前記多孔質膜の両面に被覆された接着層とを 備えたことを特徴とする異方性導電膜。

10 2. 前記高分子は、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリイミド、ポリアミドイミド、シロキサン変性ポリイミド、シロキサン変性ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドおよびポリエーテルエーテルケトンから選択される1種または2種以上よりなることを特徴とする請求項1に記載の異方性導電膜。

15

20

25

5

- 3. 前記多孔質膜は、疎水性および揮発性を有する有機溶媒と、この有機溶媒に可溶な高分子と、両親媒性物質とを少なくとも含む高分子溶液をキャストした支持基板を相対湿度 5 0 %以上の大気下に存在させることにより形成されたものであることを特徴とする請求項1に記載の異方性導電膜。
- 4. 前記多孔質膜および前記導電性物質は、疎水性および揮発性を有する有機溶媒と、この有機溶媒に可溶な高分子と、両親媒性物質と、導電性物質とを少なくとも含む高分子溶液をキャストした支持基板を相対湿度50%以上の大気下に存在させることにより形成されたものであることを特徴とする請求項1に記載の異方性導電膜。

5. 前記有機溶媒に可溶な高分子は、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンサルファイド、シロキサン変性ポリイミド、シロキサン変性ポリアミドイミドから選択される1種または2種以上であることを特徴とする請求項3または4に記載の異方性導電膜。

5

6. 前記多孔質膜は、疎水性および揮発性を有する有機溶媒と、両親 媒性高分子とを少なくとも含む高分子溶液をキャストした支持基板を相 対湿度50%以上の大気下に存在させることにより形成されたものであ ることを特徴とする請求項1に記載の異方性導電膜。

10

- 7. 前記多孔質膜および前記導電性物質は、疎水性および揮発性を有する有機溶媒と、両親媒性高分子と、導電性物質とを少なくとも含む高分子溶液をキャストした支持基板を相対湿度 5 0 %以上の大気下に存在させることにより形成されたものであることを特徴とする請求項1に記載の異方性導電膜。
- 8. 前記両親媒性高分子は、主鎖および/または側鎖に親水性基を導入した高分子とカチオン性脂質とのポリイオン性錯体である ことを特徴とする請求項6または7に記載の異方性導電膜。

20

15

- 9. 前記両親媒性高分子は、ポリアミック酸とカチオン性脂質とのポリイオン性錯体であり、前記多孔質膜は、膜形成後にイミド化処理されていることを特徴とする請求項6または7に記載の異方性導電膜。
- 25 10. 前記孔部の径は、被接続物が有する複数の導体の間隔のうち、最も狭いものよりも小さく、かつ、前記孔部の間隔は、前記導体の幅のうち、最も狭いものよりも小さいことを特徴とする請求項1から9の何

れかに記載の異方性導電膜。

11. 前記導電性物質は、導電性粒子の群よりなることを特徴とする 請求項1から10の何れかに記載の異方性導電膜。

5

- 12. 前記導電性粒子は、金属粒子であることを特徴とする請求項1 1に記載の異方性導電膜。
- 13. 前記金属は、Ag、Au、Pt、Ni、CuおよびPdから選10 択される1種または2種以上よりなることを特徴とする請求項12に記載の異方性導電膜。
- 14. 前記孔部内に充填された前記金属粒子の群は、熱融着されて一体化されていることを特徴とする請求項12または13に記載の異方性 15 導電膜。
 - 15. 前記接着層は、熱硬化性樹脂を半硬化状態としたプリプレグであることを特徴とする請求項1から14の何れかに記載の異方性導電膜。
- 20 16. 前記熱硬化性樹脂は、エポキシ系樹脂であることを特徴とする 請求項15に記載の異方性導電膜。
 - 17. 膜厚方向に貫通した多数の孔部を有し、前記孔部はハニカム状に配列されるとともに前記孔部の内壁面は外側方向に湾曲されている、
- 25 高分子よりなる多孔質膜を形成する工程と、

前記多孔質膜の孔部内に導電性物質を充填する工程と、 前記多孔質膜の両面に接着層を被覆する工程とを 含むことを特徴とする異方性導電膜の製造方法。

- 18. 前記多孔質膜の形成は、疎水性および揮発性を有する有機溶媒と、この有機溶媒に可溶な高分子と、両親媒性物質とを少なくとも含む高分子溶液をキャストした支持基板を相対湿度50%以上の大気下に存在させることによることを特徴とする請求項17に記載の異方性導電膜の製造方法。
- 19. 前記多孔質膜の形成は、疎水性および揮発性を有する有機溶媒 10 と、両親媒性高分子とを少なくとも含む高分子溶液をキャストした支持 基板を相対湿度50%以上の大気下に存在させることによることを特徴 とする請求項17に記載の異方性導電膜の製造方法。
- 20. 膜厚方向に貫通した多数の孔部を有し、前記孔部はハニカム状 15 に配列されるとともに前記孔部の内壁面は外側方向に湾曲されており、 前記孔部内に導電性物質が充填されている、高分子よりなる多孔質膜を 形成する工程と、

前記多孔質膜の両面に接着層を被覆する工程とを 含むことを特徴とする異方性導電膜の製造方法。

20

25

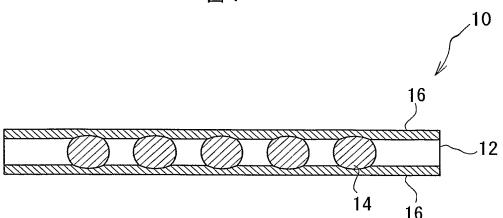
5

- 21. 前記多孔質膜の形成は、疎水性および揮発性を有する有機溶媒と、この有機溶媒に可溶な高分子と、両親媒性物質と、導電性物質とを少なくとも含む高分子溶液をキャストした支持基板を相対湿度50%以上の大気下に存在させることによることを特徴とする請求項20に記載の異方性導電膜の製造方法。
- 22. 前記多孔質膜の形成は、疎水性および揮発性を有する有機溶媒

と、両親媒性高分子と、導電性物質とを少なくとも含む高分子溶液をキャストした支持基板を相対湿度 5 0 %以上の大気下に存在させることによることを特徴とする請求項 2 0 に記載の異方性導電膜の製造方法。

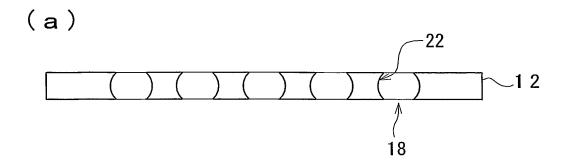
34





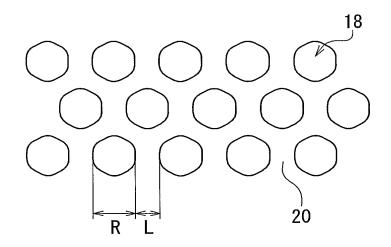
2/9

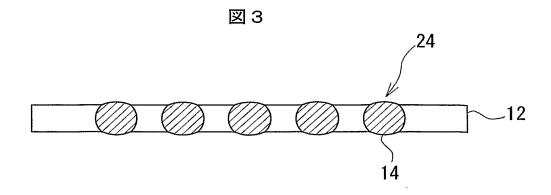
図 2



(b)

<u>12</u>





3/9

図 4

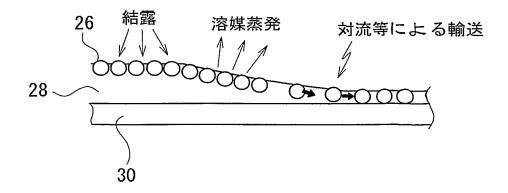
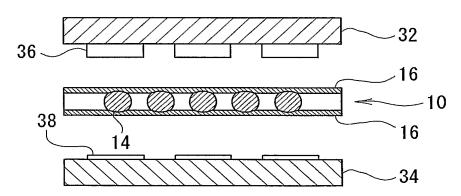
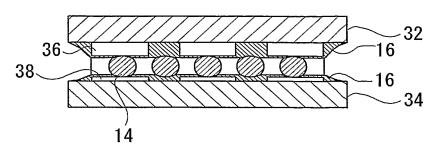


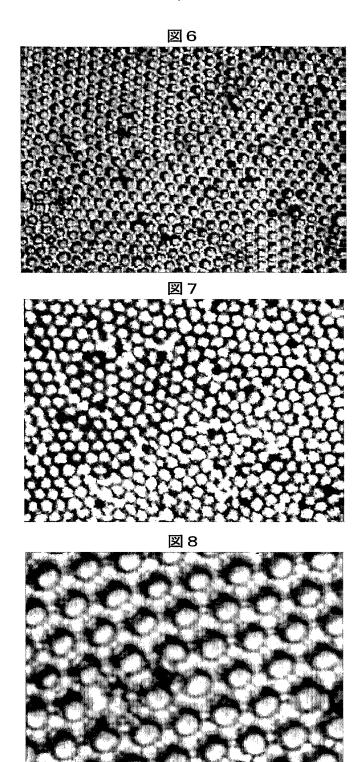
図 5

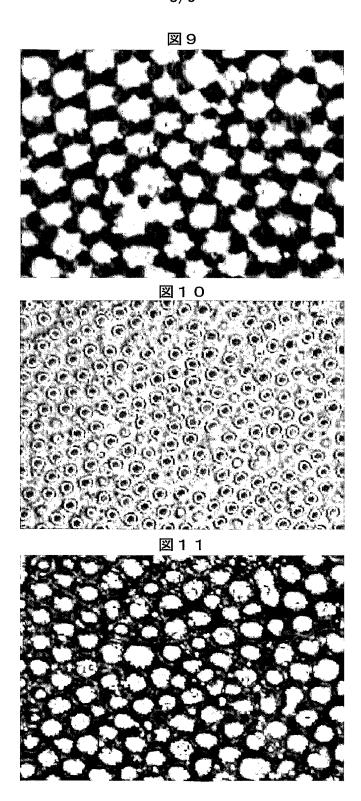
(a)

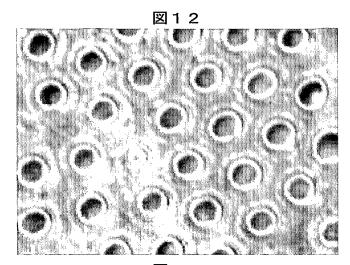


(b)











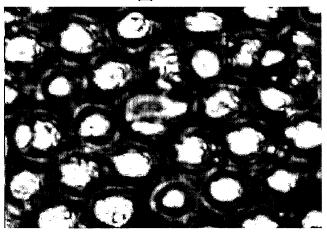


図14

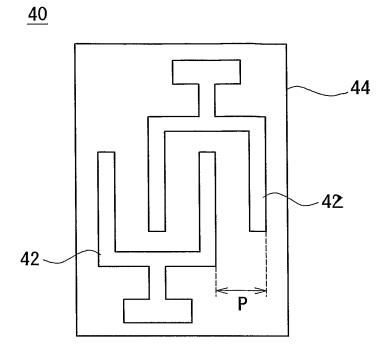
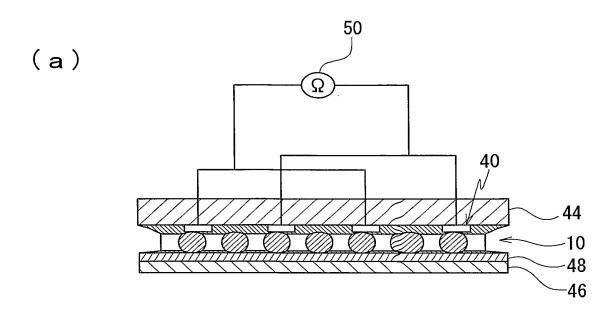
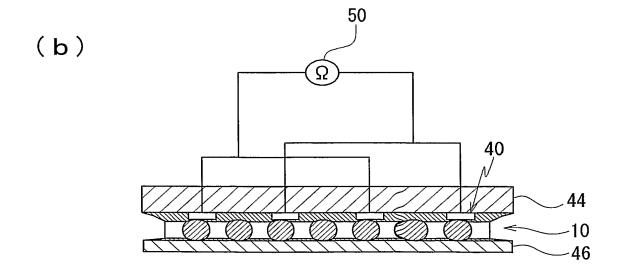


図15

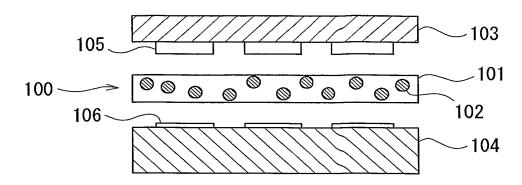




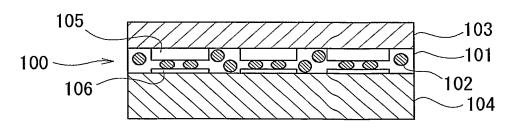
9/9

図16

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006584

		101/012	003/000301		
	CATION OF SUBJECT MATTER H01R11/01, C09J7/02, 9/02, 20	01/00, H01B5/16, 13/00,	H01R43/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					
B. FIELDS SE	EARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ H01R11/01, C09J7/02, 9/02, 201/00, H01B5/16, 13/00, H01R43/00					
Documentation Jitsuyo Kokai J	e fields searched 1996-2005 1994-2005				
Electronic data l	base consulted during the international search (name of o	lata base and, where practicable, search te	erms used)		
C. DOCUME	NTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where ap	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
Y A	JP 2002-327155 A (Asahi Kase 15 November, 2002 (15.11.02), Full text; all drawings (Family: none)	i Corp.),	1,2,10-17,20 3-9,18,19, 21,22		
Y A	JP 62-229713 A (Nitto Electr. Ltd.), 08 October, 1987 (08.10.87), Full text; Fig. 3 (Family: none)	ic Industrial Co.,	1,2,10-17,20 3-9,18,19, 21,22		
Y	JP 8-273442 A (The witaka Co. 18 October, 1996 (18.10.96), Par. Nos. [0010], [0014]; Fig (Family: none)	_	2,11-14		
× Further do	ocuments are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.			
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family			
_	il, 2005 (18.04.05)	10 May, 2005 (10.05	o.U5)		
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer			
Facsimile No.		Telephone No.			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/006584

	DOGUMENTA GONGINESTE ES	101/012	005/006564	
C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages		Relevant to claim No.	
У	JP 6-283225 A (Nippon Kokuen Kogyo Kabush Kaisha), 07 October, 1994 (07.10.94), Par. No. [0016]; Fig. 3 (Family: none)	niki	10	
Y	JP 2001-30264 A (JSR Corp.), 06 February, 2001 (06.02.01), Par. No. [0039]; Fig. 10 (Family: none)		15	
A	(Family: none) JP 2003-80538 A (Nissan Chemical Industrictd.), 19 March, 2003 (19.03.03), Full text; all drawings (Family: none)	ies,	1-22	

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int.Cl.⁷ H01R11/01, C09J7/02, 9/02, 201/00, H01B5/16, 1 3/00, H01R43/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl.⁷ H01R11/01, C09J7/02, 9/02, 201/00, H01B5/16, 1 3/00, H01R43/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1922-1996年

日本国公開実用新案公報

1971-2005年

日本国実用新案登録公報日本国登録実用新案公報

1996-2005年1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

0. 1/1/2-7 4	スとう。とはいうないの人は、				
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号			
Y	 JP 2002-327155 A(旭 イ ヒ成株式会社) 2002.11.15,全文,全図 (ファミリーなし)	1, 2, 10–17, 20			
A		3-9, 18, 19, 21 , 22			
Y	JP 62−229713 A (日東電気工業株式会社) 1987.10.08, 全文, 第3図 (ファミリーなし)	1, 2, 10-17, 20			
A	•	3-9, 18, 19, 21 , 22			

▼ C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

- * 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用す る文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「※」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「¥」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 18.04.2005 国際調査報告の発送日 10.5.2005 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 電話番号 03-3581-1101 内線 3332

C (続き).			
引用文献のカテゴリー*	別用文献名 及び一部の箇所が関連するときでは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
Y	JP 8-273442 A (ザ ウィタカー コーポレーション) 1996.10.18, 段落【0010】, 【0014】, 第1図 (ファミリーなし)	2, 11–14	
Y	JP 6-283225 A (日本黒鉛工業株式会社) 1994.10.07, 段落【0016】, 第3図 (ファミリーなし)	10	
Y	JP 2001-30264 A (ジェイエスアール株式会社) 2001.02.06, 段落【0039】, 第10図 (ファミリーなし)	15	
A	JP 2003-80538 A (日産化学工業株式会社) 2003.03.19,全文,全図 (ファミリーなし)	1-22	
	-		
	,		
		,	